

PAT-NO: JP403050549A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03050549 A
TITLE: PHOTORESIST COMPOSITION
PUBN-DATE: March 5, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MEIER, KURT	
LUNN, ROBERT J	
KROEHNKE, CHRISTOPH	
EUGSTER, GIULIANO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CIBA GEIGY AG N/A	

APPL-NO: JP02157374
APPL-DATE: June 15, 1990

INT-CL G03F007/027 , C08G018/67 , C09D004/00 , C09D005/00 , C09D011/10 , C09D175/00 ,
(IPC): G03F001/10 , G03F007/028 , G03F007/033 , H01L021/027

ABSTRACT:

PURPOSE: To form an image of high resolution and to ensure low brittleness and high thermal and chemical resistances after heat curing by modifying a photosetting compsn. with a binder and a crosslinking agent.

CONSTITUTION: This photoresist compsn. is a photopolymerizable and solvent- developable compsn. consisting of a photopolymerizable (meth)acrylate, a photoinitiator for the (meth)acrylate, an org. polymer binder contg. free carboxyl groups and having an acid value of at least 60, a blocked polyisocyanate having at least 100°C cleavage temp. as a crosslinking agent and an inert solvent enough to pour the compsn. An image of high resolution is formed and low brittleness and high thermal and chemical resistances are ensured after heat curing.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-50549

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 F 7/027
C 08 G 18/67

識別記号

5 0 2
N F A

庁内整理番号

7144-2H
7602-4J
2104-5F

⑭ 公開 平成3年(1991)3月5日

H 01 L 21/30 3 0 1 R※
審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑮ 発明の名称 フォトレジスト組成物

⑯ 特 願 平2-157374

⑰ 出 願 平2(1990)6月15日

優先権主張 ⑱1989年6月16日⑲スイス(CH)⑳2254/89-0

⑳ 発 明 者 クルト マイヤー スイス国, 4106 テルヴィル, シュテファンストラッセ 66

㉑ 発 明 者 ロバート ジェイムス イギリス国, ケンブリッジ シービー38テイエージェイ, バ
ラン ー ヒル, フォーター ミード 24

㉒ 発 明 者 クリストファ クロエ ドイツ連邦共和国, 7800 フライブルク/ムンツィンゲ
ンケ ン, セント エレントルデイス ストラッセ 24

㉓ 出 願 人 チバーガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベツクストラッセ 141
チエンゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 葛 優 美 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

フォトレジスト組成物

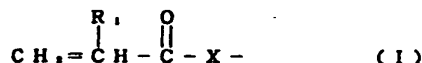
2. 特許請求の範囲

- (1) a) 光重合性アクリレート又はメタクリレート、
b) 成分 a) のための光開始剤、
c) 遊離のカルボキシル基を含み且つ少なくとも
も 8 0 の酸価を有するポリマー状有機結合剤、
d) 架橋剤としての、少なくとも 1 0 0 °C の開
裂温度を有するブロックポリイソシアネー
ト、及び
e) 光重合性組成物を注ぎ得るような量の不活
性溶媒からなる光重合性及び溶媒現像性組成
物。

(2) 成分 a) が次式 II :



(式中、n は 2, 3 又は 4 を表わし、R_n は官
能性基を除いた後の脂肪族又は脂環式 n 価アル
コール基を表わし、そして A は次式 I :



(式中、R₁ は水素原子又はメチル基を表わし
、そして X は -O- 基を表わす) で表わされる
基を表わす) で表わされる化合物を表わす、請
求項 1 記載の組成物。

(3) アクリレート基及び/又はメタクリレート基
以外に、成分 a) が更にイソシアネートに対し
て反応性である官能性基、特に遊離のカルボキ
シル基又はアルコール基を含む、請求項 1 記載
の組成物。

(4) 成分 b) がベンゾイン、ベンゾインアルキル
エステル、α-置換アセトフェノン、特にα-
ハロゲン化アセトフェノン、α-アミノ置換ア
セトフェノン、ジアルコキシアセトフェノン又
はα-ヒドロキシアセトフェノン；ベンゾフェ
ノン、チタノセン開始剤、光還元性染料を配合
したスタナン；キノン又はα-炭素原子上に少

なくとも一つの水素原子を有するアミンを配合したチオキサントン；チオキサントン及びアクリルフォスフィンオキシドからなる群から選ばれた、請求項1記載の組成物。

(5) 成分c)が可溶性であるアルカリ性水性媒体例えばアルカリ性水性溶液中で現像することができる、請求項1記載の組成物。

(6) 成分c)がアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸をベースとするホモポリマーと、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸及びスチレン又は前記酸のエステル、特にそのアルキルエステルをベースとするコポリマーとからなる群から選ばれた、アルカリ性水性媒体中で現像することができる、請求項5記載の組成物。

(7) 成分c)が同一分子中に差離のカルボキシル基及びアグリル基又はメタクリル基を含むポリマー状有機結合剤である、請求項1記載の組成物。

(8) 成分d)がそのイソシアネート基がβ-ジカ

ルボニル化合物、ヒドロキサマート、チアゾール、イミダゾール、イミダゾリド、テトラヒドロピリミジン、ラクタム、オキシム、ヒドロキシイミド、フェノール又はチオフェノールにより閉塞された脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族ジ-、トリ-又はテトライソシアネートである、請求項1記載の組成物。

(9) 成分d)が100℃と180℃の間の開裂温度を有し且つオキシム閉塞ポリイソシアネート、特にジイソシアネートである、請求項1記載の組成物。

(10) 請求項1記載の組成物を基材表面に塗布する工程と、

ii) 好ましくは塗布された基材を加熱することにより、溶媒e)の大部分を蒸発させて塗布された基材を乾燥し、その結果溶媒e)を實質的に除いて非粘着性の表面を形成する工程と、

iii) 化学線を用いて感光性塗膜を画像化照射し、その結果塗膜の照射領域を光重合させ且つ

塗膜の非照射領域よりも可溶性を小さくする工程と、

iv) 本発明の組成物のための溶媒を用いて、好ましくはアルカリ性水性現像液を用いて塗膜を処理することにより塗膜の非照射領域を除く工程と、

v) 照射された組成物を完全に架橋させるためにブロックポリイソシアネートの開裂温度以上の温度に現像された塗膜を加熱する工程とからなる、レリーフ構造の製造方法。

(11) 光構造形成性ソルダーレジスト又はパーマネントレジストの製造のための、請求項1記載の組成物の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特にソルダーレジストとして適する新規な、現像可能なフォトレジスト組成物に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

差離基の手段により重合することができる化

合物を、及びブロックポリイソシアネートをベースとする無溶媒の光硬化性組成物は特開昭54-132633号公報に開示されている。前記組成物は基材に構造化形態で塗布され、続いてUV照射を使用して硬化する。それらは、とりわけソルダーレジストとして使用することができる。現像可能な系は前記文献中には開示されていない。構造化形態で塗布されたレジストは、一般的に現像可能なレジストよりも低い分解能を有している。

EP-A-115354には、架橋剤としてアルデヒド縮合樹脂前駆物質と酸基を含む選ばれた結合剤とを含む(メタ)アクリレートベースとするフォトレジストが開示されている。これらの組成物は室温で長い保存寿命を有し且つ他方で、この種のレジストのための比較的低い温度において硬化させることができる。

フォトレジストは一般的にラミネート化により、又は溶液から基材に塗布される。前記製造工程において、レジストは通常例えばラミネー

ト化操作の間又は溶液から塗布後溶媒の蒸発の間加温される。部分的な架橋は一般的に光構造形成前でも起る。部分的な架橋は非暴露領域においてさえも起るので、これは画像品質の損傷を起し得る。それ故、この熱処理において可能な限り小さな化学変化を起すということが、フォトレジストの望ましい性質である。他方、使用された装置において同時にエネルギーを節約しながら高い生産額を達成するために、塗布及び画像化暴露後急速且つ最低使用温度でフォトレジストが硬化することが望ましい。

(課題を解決するための手段)

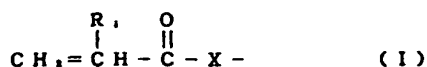
公知の光硬化性組成物は選ばれた結合剤と架橋剤とを使用することにより変性することができ、これは長い保存寿命を有し、溶液から製造することが簡単であり、そしてこれを使用することにより高分解能の画像を得ることができ、そしてこれは熱硬化後の低い脆性並びに高い熱的及び化学的抵抗性を特徴とするということが

e) 光重合性組成物を注ぎ得るような量の不活性溶媒からなる光重合性及び溶媒現像性組成に関するものである。

成分 a) ないし e) は、各々個々の化合物の形態であってよい。しかしながら、それらの化合物のいくつかの混合物、例えばいくつかの(メタ)アクリレート混合物を用いることもできる。

成分 a) は、それが光重合性、すなわち特に UV 及び/又は VIS 照射により架橋され且つ不溶性の生成物に変換することができる限りは、モノマー状又はオリゴマー状(メタ)アクリレートであってもよい。

それらは、特に二つ又はそれより多くの次式 I:



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を表わし

今や見出された。

ヘキサメトキシメチルメラミンを使用して硬化したソルダーレジストと比べて、本発明のレジストは、驚くべきことに、高い潜在性を特徴とする。それ故、これらのレジストの塗膜は比較的高沸点溶媒からでさえも塗布し、続いて100℃以上の温度で急速に乾燥することができる。塗装のために利用可能な溶媒の数は、それ故増加する；特に、非ハロゲン化溶媒を用いることができる。特定の塗装方法のためには、例えばカーテン塗布又はスクリーン印刷を使用しなければならない。

本発明は、

- 光重合性アクリレート又はメタクリレート、
- 成分 a) のための光開始剤、
- 差離のカルボキシル基を含み且つ少なくとも80の酸価を有するポリマー状有機結合剤、
- 架橋剤としての、少なくとも100℃の開裂温度を有するブロックポリイソシアネート、及び

Xは-NR₂-基そして特に-O-基を表わし、そしてR₂は水素原子又は炭素原子数1ないし8のアルキル基を表わす)で表わされる官能性基を含む化合物である。

式 I で表わされる基を含む化合物は、一般的に脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族ポリアルコール又はポリアミンをベースとするエステル又はアミドである。

モノマー状又はオリゴマー状成分 a) は、フォトレジストの当業者に公知であり、そして例えばEP-A-115854に開示されている。

好ましい成分 a) は、次式 II:



(式中、Aは式 I で表わされる基を表わし、nは2、3又は4を表わし、そしてR_nは官能性基を除いた後の脂肪族又は脂環式n価アルコール基を表わす)で表わされる化合物である。

基R_nの例はエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプテ

ル基、 n -オクチル基及び、特にメチル基である。

基R₁のベースとなる脂肪族アルコールの例は、アルキレンジオール例えば1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ジ-又はトリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、2, 2-ジメチロールプロパン；又は8価脂肪族アルコール例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパン又はグリセロール；又は4価アルコール例えばペンタエリトリールである。

基R₂のベースとなる環状アルコールの例は、1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジオール又は1, 4-ジメチロールシクロヘキサンである。

特に、ジアルコキシアセトフェノン例えばジエトキシアセトフェノン、又は特に、 α -ヒドロキシアセトフェノン例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；又はベンゾフェノン例えばベンゾフェノンそれ自体又はビス(4-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン；又はメタロセン開始剤例えばチタノセン開始剤例えばビス(α -メチルシクロペンタジエニル)ビス(α -ペンタフルオロフェニル)チタン(IV)；又は光還元性染料を配合したスタナン例えばメチレンブルー又はベンガルピンクを配合したトリメチルベンジルスタナン；又はキノン若しくは α -炭素原子上に少なくとも一つの水素原子を有するアミンを配合したチオキサントン例えばアントラキノ、ベンゾキノ又はビス(4-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン若しくはトリエタノールアミンを配合したチオキサントン；又はチオキサントン例えばアルキル-若しくはハロゲン置換チオキサントン例えば2-イソプロピルチオキサントン若しくは2-クロロチ

アクリレート基及び/又はメタクリレート基に加えて、特に好ましい成分a)はイソシアネートに対して反応性の付加的官能性基、例えばアミノ基、特に遊離のカルボキシル基又はアルコール基を含む。これらの例は、その中で幾つかのアルコール基のみがエステル化された上述のポリアルコールの(メタ)アクリレートである。

用いることができる光開始剤b)は、遊離基重合において慣用の全ての開始剤である。

適する光開始剤b)の例は、芳香族カルボニル化合物例えばベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル例えばイソプロピル又は n -ブチルエーテル、 α -置換アセトフェノン特にベンジルケタール例えばベンジルジメチルケタール、又は特に、 α -ハロゲン化アセトフェノン例えばトリクロロメチル p -第三ブチルフェニルケトン、又は特に、 α -アミノ置換アセトフェノン例えばジメチルアミノメチルフェニルケトン又はモルフォリノメチルフェニルケトン、又は

オキサントン；又はアシルフォスフィンオキシドである。

成分c)は、それらが少なくとも60の酸価を有し且つそれ故例えば現像液に可溶性である限りは、遊離のカルボキシル基を含む種々の有機ポリマー状結合剤であってよい。結局、結合剤は一般的に側鎖に遊離のカルボキシル基を含む。この種の結合剤は、一般的に遊離のカルボキシル基を含む重合性、エチレン性の不飽和モノマーから誘導される。そのようなモノマーの例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸である。これらの結合剤は、一般的に酸基を含まない別のモノマー、例えば上述の酸のエステル若しくはアミド又は1-アルケン又はスチレンも含む。

結合剤は、同一分子中に遊離のカルボキシル基及びアクリレート基又はメタクリレート基を含んでもよい。これらは、例えばエポキシ(メタ)アクリレートとカルボン酸無水物との反応生成物を包含する。エポキシ(メタ)アクリレ

ートは、好ましくはノボラック又は非変性若しくは変性ビスフェノールAをベースとするエポキシ化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸との反応生成物を意味するものと理解されたい。これらのエポキシ(メタ)アクリレートは、次いでカルボン酸無水物、例えばテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ピロメリト酸二無水物又はベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と反応させる。この種のポリマー状結合剤は、EP-A-292219及びGB-A-2175908に開示されている。

同一分子中に遊離のカルボキシル基及びアクリレート基又はメタクリレート基を含む別の結合剤の例は、ステレン-マレイン酸無水物コポリマーとヒドロキシ(メタ)アクリレート、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又は3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物である。この種のポリマー状結合剤は、EP-A-287019に開示

である。別の適するポリマー状結合剤c)は、EP-A-115354に開示されている。

使用される架橋剤d)は、少なくとも100℃の開裂温度を有するブロックポリイソシアネート、又はこの種のポリイソシアネートの混合物である。本明細書中において、これは少なくとも半分のイソシアネート基が100℃の温度で脱閉塞化により再放出され且つフォトレジストの他の化合物のイソシアネート反応性官能性基との反応に利用し得るブロックポリイソシアネートを意味するものと理解されたい。

閉塞された成分d)がベースとするポリイソシアネートは、イソシアネート基に対して不活性な別の置換基例えばアルキル基若しくはアルコキシ基又はハロゲン原子を含み得る少なくとも二つ、好ましくは二つないし四つのイソシアネート基を有するいずれかの脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族化合物であってよい。

これらは、例えば下記の化合物を包含する：2, 4-ジイソシアナトトルエン、及び2, 6

されている。

ポリマー状結合剤c)は、一般的に約2000ないし500000の分子量(数平均)を有している。

好ましい結合剤c)は、アルカリ性水性溶液中に可溶性のものである。水溶液中で現像し得るフォトレジストは、この種の結合剤を使用して製造することができる。このようなレジストが特に好ましい。

これらの特に好ましい結合剤c)は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸をベースとするホモポリマー、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸とステレン又は前記酸のエステル、特にそのアルキルエステルとをベースとするコポリマーを包含する。

本発明において使用すべき結合剤のうちの幾つかは市販されている。これらの例は、カルボセット®(Carbaset®)型及びスクリプセット®(Script®)型のポリマ

-ジイソシアナトトルエンとその工業級混合物、2, 6-ジイソシアナトトルエン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び種々のジイソシアナトジフェニルメタン(例えば4, 4'-及び2, 4'-異性体)の工業級混合物、ジイソシアナト-m-キシリレン、N, N'-ジ(4-メチル-3-イソシアナトフェニル)尿素、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、3, 5, 5'-トリメチル-1-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソフォロンジイソシアネート)、トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ジメリルジイソシアネート、トリイソシアナトトリフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン。

これらのポリイソシアネートは、種々の基により閉塞されていてよい。適する閉塞成分の例は、 β -ジカルボニル化合物例えばマロネート、アセトアセテート又は2, 4-ペンタンジオ

ン、又はヒドロキサメート、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾリド、テトラヒドロピリミジン、ラクタム、オキシム、ヒドロキシイミド例えばN-コハク酸イミド、又はフェノール若しくはトリフェノールである。

成分d)は、それらの開裂温度が100℃以上である限りは、ウレタン化、カルボジイミド化若しくは二量化若しくは三量化ポリイソシアネート又は他の形態のポリイソシアネートであってもよい。これらの例は、ウレタン化4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、カルボジイミド化4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4-ジイソシアナトトルエンのウレトジオン、ジイソシアナトトルエンの三量体、N, N', N''-トリ(8-イソシアナトヘキシル)ピュレット、2, 2, 4-三量化イソフロンジイソシアネート及び三量化ヘキサンジイソシアネートである。

好ましい成分d)は、100℃と180℃との間の開裂温度を有する。

本発明の組成物における個々の成分の量は、輻射線感受性混合物の性質及び塗布領域に応じて広い制限範囲内で変化してよい。各々の場合における下記の数値データは、特記しない限り成分a)ないしe)の全重量に関するものである。

重合性モノマー又はモノマー混合物a)の量は、一般的に1~50重量%、好ましくは10~30重量%である。

開始剤成分b)の量は、成分a)の全重量に対して一般的に1~30重量%、特に5~20重量%である。

結合剤c)の量は、一般的に10~70重量%、好ましくは10~50重量%である。

架橋剤d)の量は、一般的に2~20重量%、好ましくは5~15重量%である。

溶媒e)の量は、一般的に5~80重量%、特に15~80重量%である。

本発明の組成物は、慣用の別の添加剤例えば安定剤、増感剤、顔料、染料、充填剤、カップ

特に好ましい成分d)は、オキシム閉塞ポリイソシアネート、特にジイソシアネートである。

不活性溶媒e)は、成分a)ないしc)を溶解しなければならず、そして光硬化性組成物を注ぎ得るような量用いる。溶媒は、混合物の保存寿命に関して不利な効果を有するべきではなく、それ故実質的に混合物成分に対して不活性でなければならない。更に、それは基材にフォトレジストを塗布後容易に除き得るように、可能な限り低い沸点を有するべきである。適する溶媒の例は、炭化水素例えば脂肪族炭化水素例えばトリクロロエタン；又は芳香族炭化水素例えばジクロロベンゼン；又はエステル例えばメチルグリコールアセテート、メトキシプロピルアセテート又はエチル3-エトキシプロピオネート；又はケトン例えばジイソプロピルケトン又はシクロヘキサノン；又はアルコール例えばメチルグリコール又はメトキシプロパノール；又はラクトン例えばγ-ブチロラクトン；又はラクタム例えばN-メチルピロリドンである。

リング剤、流れ調整剤、水和剤及び可塑剤を含んでいてよい。そのような添加剤の量は、通常全組成物に対して0.01~50重量%である。

本発明の組成物は全ての種類の基材例えば木、織物、紙、セラミック、ガラス、プラスチック例えばポリエステル、ポリオレフィン、酢酸セルロース又はエポキシ樹脂、特にガラス繊維強化エポキシ樹脂のための、及び金属例えばAl, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg又はCoのための、又は半導体材料例えばSi, GaAs又はGeのための、又は絶縁材料例えばSi, N, 又はSiO₂のための被覆剤として非常に適しており、ここで画像及び保護塗膜は暴露により形成されるべきである。

本発明は、

- i) 本発明の組成物を基材表面に塗布する工程と、
- ii) 好ましくは塗布された基材を加熱することにより、溶媒e)の大部分を蒸発させて塗布された基材を乾燥し、その結果溶媒e)を実

質的に除いて非粘着性の表面を形成する工程と、

- iii) 化学線を用いて感光性塗膜を画像化照射し、その結果塗膜の照射領域を光重合させ且つ塗膜の非照射領域よりも可溶性を小さくする工程と、
- iv) 本発明の組成物のための溶媒を用いて、好ましくはアルカリ性水性現像液を用いて塗膜を処理することにより塗膜の非照射領域を除く工程と、
- v) 照射された組成物を完全に架橋させるためにブロックトポリソシアネートの開裂温度以上の温度に現像された塗膜を加熱する工程とからなる、レリーフ構造の製造方法にも関するものである。

被覆基材は、例えば本発明の組成物の溶液又は懸濁液を調製することにより製造することができる。これは、一般的に公知の塗布方法により基材に均一に塗布する。塗布方法の例は、回転塗布、浸漬、ナイフ塗布、カーテン塗布、フ

ように選ばれる。溶媒は、真空を用いて除くこともできる。

輻射線感受性塗膜は、続いて成分a)を光重合させるために公知の方法により輻射線に暴露する。これにより、一般的に画像化が行われる。成分a)の光重合の結果として、溶解性は非暴露領域に比べて塗膜の暴露領域では減少し、その結果表面の差別化が可能となる。

本発明の組成物を、化学線を使用して暴露する。これは、一般的にUV線及び／又はVIS線である。約220～450nmの範囲の輻射線が好ましい。照射は、公知の全ての輻射線源例えば水銀高圧ランプ又はUV/VISレーザーを使用して行うことができる。操作条件例えば照射時間及び輻射線源と感光性塗膜との距離は、一般的に輻射線感受性組成物の性質及び塗膜の所望の性質に依存するであろうし且つ作業経験の基礎に基づいて当業者により確立することができる。画像化暴露は、フォトマスクを通して又はレーザービームによる直接書き込みによ

ラッシング、噴霧及びリバースロール塗布である。

塗布量（塗膜の厚さ）及び基材（塗布ベース）の種類は、所望の塗布領域に依存する。本発明の組成物は、薄い塗膜として塗布することができ且つ良好な分解能を特徴とするので、特に有利である。照射源及び輻射線感受性成分が好適に選ばれた場合には、それらは構造形成されや画像が望まれる塗布領域の広い範囲に対して適する。

しかしながら、それらの使用は光構造形成性ソルダーレジストとして又はパーマネントレジストとして印刷された回路板の製造において特に有利である。それらの使用は同様に本発明の目的をなす。

塗布操作後、溶媒は通常乾燥により除き、ベース上に非晶質塗膜を得る。乾燥後のフィルムの厚さは、5～150μmが好ましい。乾燥は通常高められた温度で行われ、その温度は通常成分d)の実質的な脱閉塞化が全く起こらない

り、感光性塗膜上に行うことができる。

暴露に続いて現像工程がある。現像液の作用により、フォトレジストの非暴露領域を除く。照射され且つ部分的に硬化した組成物が不溶性であるか又は部分的にのみ可溶性である非暴露組成物のためのどの様な溶媒も現像液として適している。

アルカリ性水性溶媒は、現像液として好ましい。これらは特に、アルカリ金属炭酸塩、水酸化物、珪酸塩及び磷酸塩の溶液を包含する。これらの溶液は、水和剤及び／又は有機溶媒を比較的少量含んでもよい。

アルカリ金属炭酸塩の水溶液例えば1%炭酸ナトリウム溶液は、特に好ましい。

有機溶媒を使用する現像も同様に可能である。適する溶媒の例は、ケトン例えばシクロヘキサノン、アセトン又はメチルエチルケトン、又はアルコール例えば2-エトキシエタノール、ジアセトンアルコール又はジエチレングリコールモノブチルエーテルである。

暴露及び現象後、塗膜に熱的な後処理を行う。即ち塗膜を、架橋剤d)が脱閉塞化し次いで開放されたイソシアネート基が結合剤c)のカルボキシ基と、及び存在する場合には成分a)の別のイソシアネート反応性基と反応するような温度に加熱する。この工程の温度は、ブロックポリイソシアネートの開裂温度以上でなければならず、そして用いる成分d)に応じて選ぶ。各々の場合において、この工程の温度は100℃より高く、120～180℃であるのが好ましい。

I. フォトレジスト結合剤ポリマーの合成

実施例1

ビスフェノールAジグリシジルエーテルとアクリル酸との反応生成物54.51g(0.1125モル)を、ジオキササン131.7gに溶解する。ジ-第三ブチル-バラクレゾール0.87gとベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.2g(0.1モル)を70℃でこの溶液に加える。反応混合物が沸騰した時、4

無水物45.6g及びヒドロキノン0.12gを、ジオキササン180mlに室温で溶解する。4-ジメチルアミノピリジン0.18gを加え、次いでこの混合物を24時間還流する。ポリマーを水から沈澱させ、次いで乾燥する。収率は100%である。

実施例4

エポキシクレゾールノボラック(エポキシド価4.35当量/kg)230g、アクリル酸64.7g、ジ-第三ブチル-バラクレゾール0.59g及びベンジルジメチルアミン1.47gを、エチルグリコールアセテート300g中で110℃に3.5時間加熱する。この時間中に、エポキシド価は0.3当量/kgに低下する。ヘキサヒドロフタル酸無水物131.8g及び4-ジメチルアミノピリジン1.05gを続けて加え、次いでこの混合物を更に24時間110℃で還流する。3.2当量の酸がkg当たりに認められた。

II. フォトレジストの製造及び性質

4-ジメチルアミノピリジン246mg(2ミリモル)を触媒として加える。この混合物を26時間還流後、2.25当量の酸が反応生成物のkg当たりに認められ、そして反応は終了する。

実施例2

ビスフェノールAジグリシジルエーテルとアクリル酸との反応生成物54.51g(0.1125モル)を、ジオキササン114gに溶解する。ジ-第三ブチル-バラクレゾール0.87gとピロメリト酸二無水物21.81g(0.1モル)を70℃でこの溶液に加える。反応混合物が沸騰した時、4-ジメチルアミノピリジン246mg(2ミリモル)を触媒として加える。この混合物を26時間還流後、2.25当量の酸が反応生成物のkg当たりに認められ、そして反応は終了する。

実施例3

前駆したビスフェノールAジグリシジルエーテル(軟化点70～80℃)とアクリル酸との反応生成物87.7g、テトラヒドロフタル酸

実施例5

シクロヘキサノン53.2g中にスクリプセット®(Scripset®)550(スチレンとマレイン酸をベースとする部分的にエステル化されたコポリマー、モンサント(Monsanto)製)9.2g、スクリプセット®(Scripset®)540(スチレンとマレイン酸をベースとする部分的にエステル化されたコポリマー、モンサント(Monsanto)製)7.9g、テトラエチレングリコールジメタクリレート3.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート2.0g、ウルトラミックス(Ultramix)タルク(サイプラス(Cyprus))8.4g、染料【オラスールブルー-GN(Orasol Blue GN)】:チバーガイギー(CIBA-GEIGY)0.21g、ペンタエリトリールトリアクリレート3.2g、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン1.5g、ブタン-2-オン

O, O' - (メチレンビス(1, 4-フェニレンイミノカルボニル)) ジオキシム 4. 8 g、及び 4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0. 2 g を含む溶液を、ナイフ塗布具を使用して回路板に塗布する。このフィルムを、続いて 5 分間 100℃ で乾燥する。この様にして得られた塗膜を水銀高圧ランプを使用して 15 秒間マスクを通して暴露する(試料台からの距離: 50 cm)。暴露した試料を 1% 炭酸ナトリウム水溶液中で現像し、次いで 140℃ で 1 時間硬化させる。良好なソルダーパッチ抵抗性(270℃ で 1 分)及び 30 分よりも長い塩化メチレン抵抗性を有する塗膜を得る。

実施例 6

シクロヘキサノン 27. 5 g 中に実施例 1 の溶液(固形分 18. 3 g) 45. 6 g、種々のアクリレートの混合物(テトラエチレングリコールジメタクリレート 3. 2 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 2. 2 g 及びベンタエリトリールトリアクリレート 3. 4 g)

で鉛筆硬度は HB である。暴露され、次いで現像された板は更に 140℃ で 1 時間硬化させる。十字ハッチ試験は Gt0 を与え、鉛筆硬度は 5 H であり、塩化メチレン中の抵抗性は > 1 時間、そしてソルダーパッチ抵抗性は > 1 分である。

実施例 7

シクロヘキサノン 27. 4 g 中に実施例 2 の溶液(固形分 18. 3 g) 45. 7 g、種々のアクリレートの混合物(テトラエチレングリコールジメタクリレート 3. 2 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 2. 2 g 及びベンタエリトリールトリアクリレート 3. 4 g) 8. 8 g、ウルトラミックスタルク(サイブラス) 9 g、染料(オラソールブルー-GN; チバ-ガイギー) 0. 21 g、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン 1. 6 g、ブタン-2-オン O, O' - (メチレンビス(1, 4-フェニレンイミノカルボニル)) ジオキシム 4. 8 g、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベン

8. 8 g、ウルトラミックスタルク(サイブラス) 9 g、染料(オラソールブルー-GN; チバ-ガイギー) 0. 21 g、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン 1. 6 g、ブタン-2-オン O, O' - (メチレンビス(1, 4-フェニレンイミノカルボニル)) ジオキシム 4. 8 g、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0. 21 g 及び FC-430 (3M 社) 0. 2 g を含む溶液を、ナイフ塗布具を使用して回路板に塗布する。このフィルムを 30 分間 80℃ で乾燥して、約 40 μm の塗膜の厚さを得る。この様にして得られた塗膜を水銀高圧ランプを使用して 30 秒間マスクを通して暴露する(試料台からの距離: 50 cm)。暴露した試料を 75 秒間噴霧現像機(コンヴァック(Convac), 噴霧圧力 3~4 bar)中で 1% 炭酸ナトリウム水溶液により現像する。暴露され、次いで現像された板は、Gt0 の十字ハッチ点(DIN 53151)を有し、そし

ゾフェノン 0. 21 g 及び FC-430 (3M 社) 0. 2 g を含む溶液を、ナイフ塗布具を使用して回路板に塗布する。このフィルムを 30 分間 80℃ で乾燥して、約 40 μm の塗膜の厚さを得る。この様にして得られた塗膜を水銀高圧ランプを使用して 60 秒間マスクを通して暴露する(試料台からの距離: 50 cm)。暴露した試料を 45 秒間噴霧現像機(コンヴァック(Convac), 噴霧圧力 3~4 bar)中で 1% 炭酸ナトリウム水溶液により現像する。暴露され、次いで現像された板は、Gt0 の十字ハッチ点(DIN 53151)を有し、そして鉛筆硬度は HB である。暴露され、次いで現像された板は更に 140℃ で 1 時間硬化させる。十字ハッチ試験は Gt1 を与え、鉛筆硬度は 7 H であり、塩化メチレン中の抵抗性は > 1 時間、そしてソルダーパッチ抵抗性は > 1 分である。

実施例 8

シクロヘキサノン 27. 5 g 中に実施例 3 の結合剤ポリマー 18. 3 g、種々のアクリレー

トの混合物（テトラエチレングリコールジメタクリレート 3.2 g、トリメチロールプロバントリアクリレート 2.2 g 及びペンタエリトリールトリアクリレート 3.4 g）8.8 g、ウルトラミックスタルク（サイブラス）9 g、染料（オラソールブルーGN；チバーガイギー）0.21 g、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン 1.6 g、ブタン-2-オン O, O'-〔メチレンビス（1,4-フェニレンジイミノカルボニル）〕ジオキシム 4.8 g、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン 0.21 g 及び FC-430（3M社）0.2 g を含む溶液を、ナイフ塗布具を使用して回路板に塗布する。このフィルムを15分間80℃で乾燥して、約40 μmの塗膜の厚さを得る。この様にして得られた塗膜を水銀高圧ランプを使用して15秒間マスクを通して暴露する（試料台からの距離：50 cm）。暴露した試料を1%炭酸ナトリウム水溶液中で現像する。暴露

g 及びエトキシ化トリメチロールプロバントリアクリレート 1.7 g）8.6 g、ウルトラミックスタルク（サイブラス）7 g、染料（オラソールブルーGN；チバーガイギー）0.21 g、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン 1.6 g、ブタン-2-オン O, O'-〔メチレンビス（1,4-フェニレンジイミノカルボニル）〕ジオキシム 7.0 g、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン 0.21 g 及び FC-430（3M社）0.2 g を含む溶液を、ナイフ塗布具を使用して回路板に塗布する。このフィルムを15分間80℃で乾燥して、約30 μmの塗膜の厚さを得る。この様にして得られた塗膜を水銀高圧ランプを使用して15秒間マスクを通して暴露する（試料台からの距離：50 cm）。暴露した試料を1%炭酸ナトリウム水溶液中で現像する。暴露され、次いで現像された板は、G t 0 の十字ハッチ点（D I N 5 3 1 5 1）を有し、そして鉛筆硬度は

され、次いで現像された板は、G t 0 の十字ハッチ点（D I N 5 3 1 5 1）を有し、そして鉛筆硬度はH Bである。暴露され、次いで現像された板は更に140℃で1時間硬化させる。十字ハッチ試験はG t 0 を与え、鉛筆硬度は3 Hであり、塩化メチレン中の抵抗性は>1時間、そしてソルダーパッチ抵抗性は>10秒である。

実施例 9

エチルグリコールエーテルアセテート 44.6 g 中に実施例 4 の溶液（固形分 11.3 g）22.6 g、スクリプセットΦ550（スチレンとマレイン酸をベースとする部分的にエステル化されたコポリマー、モンサント製）3.96 g、スクリプセットΦ540（スチレンとマレイン酸をベースとする部分的にエステル化されたコポリマー、モンサント製）3.98 g、種々のアクリレートの混合物（テトラエチレングリコールジメタクリレート 2.3 g、トリメチロールプロバントリアクリレート 2.1 g、ペンタエリトリールトリアクリレート 2.5

H Bである。暴露され、次いで現像された板は更に140℃で1時間硬化させる。十字ハッチ試験はG t 0 を与え、鉛筆硬度は3 Hであり、塩化メチレン中の抵抗性は>1時間、そしてソルダーパッチ抵抗性は>1分である。

特許出願人 チバーガイギー

アクチェンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 専 優 美

（ほか2名）



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
C 09 D	4/00	P D V	8620-4 J
	5/00	P N W	7038-4 J
	11/10	P T R	7038-4 J
	175/00	P H R	7602-4 J
G 03 F	1/10		7428-2 H
	7/028		7144-2 H
	7/033		7144-2 H
H 01 L	21/027		

⑥発 明 者 ジュリアノ オイグス スイス国, 4452 イチンゲン, ローゼンヴェーク 3
 ター